

⑪ 特許公報(B2)

平4-80513

⑫ Int. Cl.³H 01 M 4/52
4/32

識別記号

庁内整理番号

8222-4K
8222-4K

⑬ 公告 平成4年(1992)12月18日

発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電池用ニッケル正極およびその製造法

⑮ 特 願 昭58-240140

⑯ 公 開 昭60-131765

⑰ 出 願 昭58(1983)12月20日

⑱ 昭60(1985)7月13日

| | | | | |
|-----------|----------------------|-----|------------------------|-------------|
| ⑲ 発 明 者 | 松 本 | 功 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 津 田 | 信 吾 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 海 谷 | 英 男 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 坪 井 | 良 二 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 池 山 | 正 一 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 山 賀 | 実 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 松下電器産業株式会社 | | 大阪府門真市大字門真1006番地 | |
| ⑲ 出 願 人 | 日本電池株式会社 | | 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 | |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 小 坂 治 明 | | 外2名 | |
| ⑲ 審 査 官 | 浅 見 節 子 | | | |
| ⑲ 参 考 文 献 | 特開 昭54-99944 (JP, A) | | 特開 昭54-102539 (JP, A) | |

1.

2

⑳ 特許請求の範囲

1 水酸化ニッケル粉末を主体とする粉末混合物を乾燥状態もしくはペースト状態で金属基板または支持体内部に充填あるいは塗布したニッケル正極であつて、使用する水酸化ニッケル粉末の粒子形状が球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらを集合したものであり、その表面は曲面が主体で構成されている電池用ニッケル正極。

2 使用するニッケル粉末の平均粒子径が1~100 μ mの範囲にある特許請求の範囲第1項に記載の電池用ニッケル正極。

3 ニッケル塩水溶液とアルカリを反応槽内に流入あるいは投入し、攪拌しながらこれを所定のpH値および温度に保ち、反応熟成により粒子形状を球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらの集合体に成長させ、その表面は曲面主体で構成された水酸化ニッケル粉末を主体とする粉末混合物もしくはペーストを調整し、これを金属基板または支持体に充填あるいは塗布した電池用ニッケル正極の製造法。

㉑ 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電池用ニッケル正極およびその製造法に関するものであり、詳しくはアルカリ電池用の非焼結式ニッケル正極に適用されるものである。従来の構成とその問題点

従来よりアルカリ電池用ニッケル正極に使用する非焼結式ニッケル正極、つまり水酸化ニッケル粉末を活物質として直接使用する正極には、硫酸ニッケルとアルカリとの中和反応で沈殿析出する水酸化ニッケル塊状物を乾燥固化し、ついでこれを粉砕した粉末を使用している。この場合の粒子形状は、粉砕工程を経ることで破断面を有するため、全体としては米粒状態であるが、比較的平面で構成され角ばった形状を有している。

また粉砕によつて平均粒子径も1~200 μ mと広く分布し、これを活物質としてポケット式のニッケル正極や、発泡メタル式のニッケル正極(三次元網状のスポンジ状基板内に活物質を充填あるいは塗布するもの)に用いる場合、次のような問題点を有していた。

3

4

ポケット式ニッケル正極では、微細な粒子が混入するので、多数の微孔を有する金属ポケットの微孔から活物質粒子が脱落する危険性がある。また発泡メタル式ニッケル正極においても同様な問題があり、また活物質としてペースト状混合物を用いる場合は、ペースト性状の安定化、たとえば流動性に粒子形状と粒径のバラツキが影響を及ぼし、一定した流動性が得られにくく、充填性に関係して支持体や電極基板への充填量が不安定になる危険性を有している。

すなわち粉碎によつて得られる微粉末は、破断面をもつとともにその粒子形状が不規則となり、粒径を小さくする程、相対的に非表面積が増大する。このため粒子表面に吸着される液体（練液）量も多くなり、粒径によつて吸着液体量が異なることからペーストとして一定の流動性を保つことが難しい。発泡メタルからなる基板にペーストを充填する際、粒子径が小さい水酸化ニッケル粉末を用いると、ペーストとしての充填は容易になるが、ペースト中における粉末含有率が低下して正極としてのエネルギー密度は高まらない。

発明の目的

本発明は、非焼結式ニッケル正極に用いる水酸化ニッケル粉末主体の混合物の基板あるいは支持体からの脱落の抑制、およびこの混合物をペースト状態で基板または支持体に充填あるいは塗布する際のペースト流動性の不安定性を防止し、充填性がよく、エネルギー密度の高いニッケル正極およびその製造法を提供することを目的とする。

発明の構成

本発明は粒子形状が球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらを集合したものからなり、かつ粒度分布が狭い範囲にまとまった水酸化ニッケル粉末を主体とし、これに導電材等を混合した混合物を使用することを特徴とするものである。そしてこの混合物を、発泡メタル式あるいはポケット式等の非焼結式ニッケル正極に適用するものである。

前者の発泡メタル式電極の場合には第1図Aに示すように活物質を主とする粉末1と、これを保持する金属基板としての発泡メタル2とにより構成される。また後者は発泡メタルの代りに多数の微孔4を有する金属製ポケット3を支持体とし、これに活物質粉末主体の粉末混合物を充填したものである。

そして金属基板あるいは支持体に充填する活物質粉末6は、第2図Aに示すような従来の粉砕され主として平面で構成され角ばつていて、しかも粒子径のバラツキも多い粉末に代わつて、第2図Bに示すように球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらの集合物からなり、平均粒子径も1~100 μ mの間のバラツキの少ないものである。

この球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらを集合したものは、いずれもその表面が曲面で構成されていて、全体に丸みをもつたものであり、その比表面積も小さい。

そして練液その他とでペーストを調整した際にもペースト中での分散状態が良好で、流動性のよいものにでき、これを金属基板へ充填あるいは塗着した際に、活物質粉末のつまり具合がよく、極板の高エネルギー化が図れる。

実施例の説明

実施例 1

攪拌翼を高速回転させている攪拌槽内に濃度約1Nの硫酸ニッケル水溶液を流入させる一方、フレーク状のNaOH粉末を投入し、攪拌状態でpHを約11に維持して温度は約40℃に保つ。攪拌槽の両側から連続して各々を投入しつづけ、ゆつくりと熟成して球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらが集合して大きく成長した粒子、あるいは攪拌により角が削りとられ球状、ほぼ球状あるいは鶏卵状となつた粒子だけを取り出して水酸化ニッケル粉末を得る。ここでの粉末の平均粒子径は1~100 μ mであつた。

この粉末100gに対してニッケル粉末20g、コバルト粉末5gの比率の混合物を水70ccでペースト状に練合する。これを密着性の良いポンプで吸い上げ、発泡メタルからなる基板（厚さ1.3mm、多孔度約95%）に吹きつけて充填し、乾燥後加圧して厚さ約0.7mmとし、これを1.2wt%のフッ素樹脂を含む懸濁液に浸漬して再び乾燥し、第1図Aに示すようなニッケル正極を得る。

実施例 2

約20 μ mの微孔を多数有する厚さ約0.1mmのニッケル製ポケットの中に実施例1と同様に得た水酸化ニッケル粉末とグラファイトとの混合物を充填し、第1図Bに示すようなポケット式ニッケル正極を得る。なお、図中5は電極内に形成された空間部を示す。次に実施例1と同様に得た

5

ニッケル正極を40×55mmの大きさに切断し、活物質の充填量（全体の重量－基板の重量）の分析を350枚の極板につき調べた。

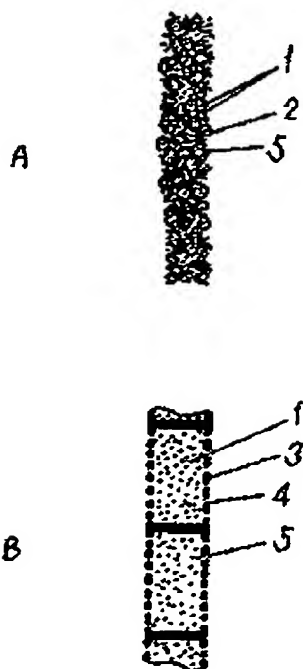
その結果を第3図のaに示す。比較として従来使用していた塊状物を粉砕して得た粉末を用いた場合のそれをbに示す。この結果本発明の水酸化ニッケル粉末を用いた場合は、その粒子形状が球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらを集合したものであつていずれも丸みをもち、その比表面積は小さく、ペーストを調整する際でも粒子表面に吸着される練液量が少なく、ペースト中での粉末の分散状態が良好でペーストの流動性がよい。

このため、基板に対するペースト状態の活物質充填量のバラツキは従来よりもはるかに少なく、単位体積当り多くの活物質を充填あるいは塗着でき、極板のエネルギー密度を高め得ることがわかった。

またポケット式電極に用いた場合、左右1cmの幅で5Gの振動を加えて脱落物の重量を測定したところ、従来粉末では10分間で充填量100gに対し5gの脱落が生じたが、本発明による粉末を使用した場合は充填性がよく、その脱落量は0.5g程度ときわめて少なかった。

発明の効果

第1図



6

以上の結果からも明らかなように、本発明の粒子形状が球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらの集合物からなる水酸化ニッケル粉末を活物質に使用した非焼結式電極は、その電極製造上での取り扱いが極めて安定し、基板もしくは支持体に対する活物質の充填容量の均一化が図れる。

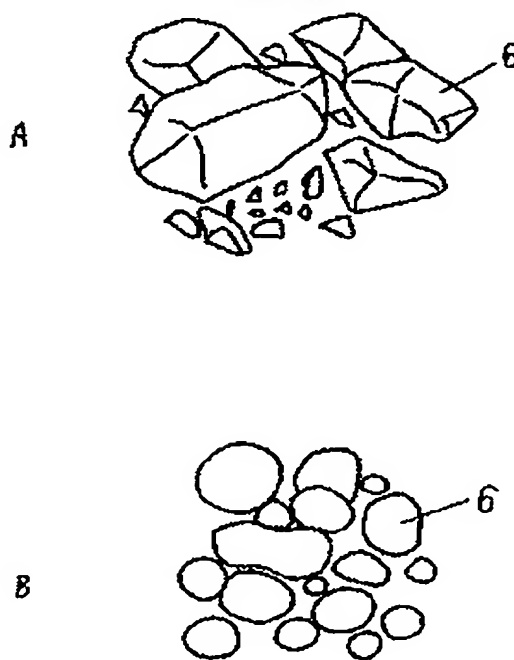
また、球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらを集合した丸みのある粒子形状も、前期反応浴のpHと温度を制御しながらニッケル塩とアルカリを攪拌しながら中和反応させる方法で容易かつ適切に得ることができる。

図面の簡単な説明

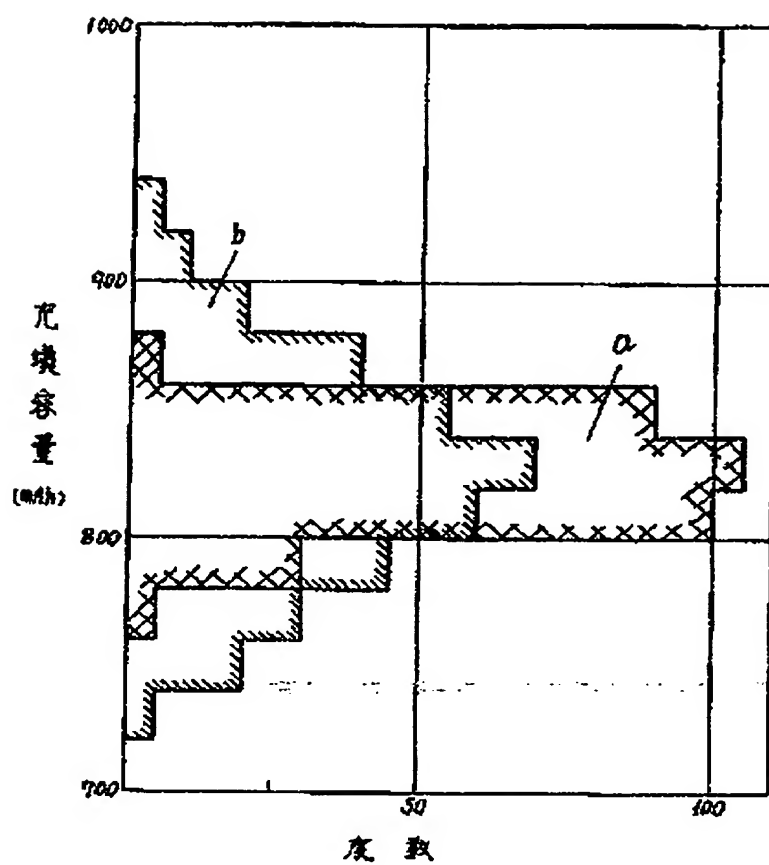
第1図Aは本発明における発泡メタル式ニッケル正極を示す略図、同Bはポケット式ニッケル正極の概略断面図、第2図Aは従来より使用されている水酸化ニッケル粉末の概略図、同Bは本発明における球状水酸化ニッケル粉末の概略図、第3図は本発明の実施例で得られた電極を44×55mmに切断した場合の活物質充填量の分布を示す図である。

1……水酸化ニッケルを主体とした混合粉末、2……発泡メタル、3……金属製ポケット、4……微孔、5……空間部、6……活物質。

第2図



第3図



【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条及び第17条の3第1項の規定による
修正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成12年12月4日（2000.12.4）

【公告番号】特公平4-80513

【公告日】平成4年12月18日（1992.12.18）

【年道号数】特許公報4-2013

【出願番号】特願昭58-240140

【特許番号】特許第2141002号（P2141002）

【国際特許分類第7版】

H01M 4/52

4/32

【手続修正言】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 水酸化ニッケル粉末を主体とする粉末混合物を乾燥状態もしくはペースト状態で金属基板または支持体内部に充填したニッケル正極であって、使用する水酸化ニッケル粉末の粒子形状が球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらを集合したものであり、その表面は曲面が主体で構成されていてその平均粒子径が1～100μmの範囲にある電池用ニッケル正極。」と修正する。

2 第2欄3行および第3欄28行～29行「およびその製造法」を削除する。

3 第4欄14行～15行「あるいは塗着」を削除する。

4 第4欄19行～29行「攪拌翼を……であった。」を「攪拌翼を高遠回転させて反応液を均一化させている1つの攪拌槽内に、濃度約1Nの硫酸ニッケル水溶液を流入させる一方、フレーク状のNaOH粉末を投入し、

攪拌状態で反応液のpHを約11に維持して温度は約40℃に保つ。この状態に保った攪拌槽にその両側から連続して原料の各々を投入しつつ、水酸化ニッケルの微粒子を生成させるとともにこれをゆっくりと熟成して球状、ほぼ球状、鶏卵状もしくはこれらが集合して大きく成長した粒子、あるいは成長時に角ばっていても攪拌によって角が削りとられ球状、ほぼ球状、鶏卵状となった粒子を取り出して水酸化ニッケル粉末を得る。ここでの粉末は、いずれもその表面が曲面で構成されていて全体に丸みをもったものであり、その平均粒子径は1～100μmであった。」と修正する。

5 第4欄44行「次に実施例1と同様」を「実施例1と同様」と修正する。

6 第6欄7行～11行「また、球状、……ことができる。」を削除する。